

**Ю. А. Авдеева<sup>1</sup>, И. В. Лужкова<sup>1</sup>, С. В. Скочилова<sup>2\*</sup>, А. Н. Ермаков<sup>1</sup>,  
Л. Х. Аскарлова<sup>2</sup>, Ю. Г. Зайнулин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

\* svetlana9708@mail.ru

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТИТАН-МОЛИБДЕНОВОГО КАРБИДА (К-ФАЗА) В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АЗОТНОЙ ПЛАЗМЕ

Экстремальным воздействием на механическую смесь карбида титана с металлическим молибденом в рамках плазмохимического синтеза по схеме плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме получены нанокристаллические композиции, содержащие в своем составе сложный титан-молибденовый карбид  $Ti_{1-x}Mo_xC$ . Аттестация нанопорошков производилась методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии с возможностью применения энергодисперсионного анализа для определения химического состава продуктов синтеза.

*Ключевые слова:* плазменная переконденсация, низкотемпературная азотная плазма, титан-молибденовый карбид, К-фаза, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ.

***Yu. A. Avdeeva, I. V. Luzhkova, S. V. Skochilova, A. N. Ermakov,  
L. Kh. Askarova, Yu. G. Zainulin***

## PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF TITANIUM-MOLYBDENUM CARBIDE (K-PHASE) IN A LOW-TEMPERATURE NITROGEN PLASMA

Nanocrystalline compositions containing  $Ti_{1-x}Mo_xC$  complex titanium-molybdenum carbide have been obtained with an extreme effect on the mechanical mixture of titanium carbide with metallic molybdenum within the framework of plasma-chemical synthesis by the plasma recondensation scheme in a low-temperature nitrogen plasma. Certification of nanopowders was carried out using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy with the possibility of using energy-dispersive analysis to determine the chemical composition of the synthesis products.

*Keywords:* plasma recondensation, low-temperature nitrogen plasma, titanium-molybdenum carbide, K-phase, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive analysis.

Широкая известность титан-молибденового карбида  $Ti_{1-x}Mo_xC$  (К-фазы) приурочена к разработкам безвольфрамовых твердых сплавов на

основе карбидов и карбонитридов титана с никель-молибденовой связующей, некоторые сведения о которых приводятся в ряде литературных источников [1]. Непосредственно сам титан-молибденовый карбид, выделяясь в процессе жидкофазного спекания по схеме «растворение–переосаждение» на границе тугоплавкой основы, провоцирует формирование оболочки, содержащей элементы как тугоплавкой основы, так и связующей жидкой фазы, что впоследствии приводит к значительному упрочнению всей тугоплавкой композиции и обеспечивает ее использование в тяжелых условиях черновой обработки резанием различных металлических материалов.

В настоящее время становится интересным получение нанокристаллического титан-молибденового карбида  $Ti_{1-x}Mo_xC$  (K-фазы) в индивидуальной форме. В качестве методики синтеза можно предложить плазменную переконденсацию механической смеси карбида титана и металлического молибдена в условиях низкотемпературной азотной плазмы. Ввиду того, что низкотемпературная азотная плазма в интервале 4000 – 6000 °С обеспечивает квазиравновесное состояние [2], а изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  для карбидов титана и молибдена по сведениям [3] имеет значительную разницу, в процессе испарения и последующей конденсации фазообразование будет идти в направлении карбида титана с возможным его замещением в металлической подрешетке на атомы молибдена. Исходя из критически высоких скоростей охлаждения, можно с полной уверенностью спрогнозировать формирование индивидуального титан-молибденового карбида  $Ti_{1-x}Mo_xC$ .

Плазмохимический синтез осуществлялся по схеме плазменной переконденсации, описанной в работе [4], в низкотемпературной азотной плазме. Мощность установки составляла 25 кВт, расход исходного прекурсорного сырья в виде механической смеси карбида титана и металлического молибдена 200 г/час. После переконденсационных мероприятий во вращающемся токе газообразного азота происходило разделение переработанной порошковой массы на бункерную фракцию (наиболее крупные частицы, неразложившееся сырье и пр.), классификаторах 1 (циклон вихревого типа) и 2 (рукавный тканевый фильтр). Все порошковые фракции были подвержены рентгенофазовому анализу на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 ( $CuK_{\alpha}$ ) и электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6390 (W-катод). Обработка рентгеновских данных производилась с применением картотек базы данных ICDD и ICSD в виде оболочек WINXPOW (определение фазового состава), PowderCell 2.3 (уточнение параметров элементарных ячеек).

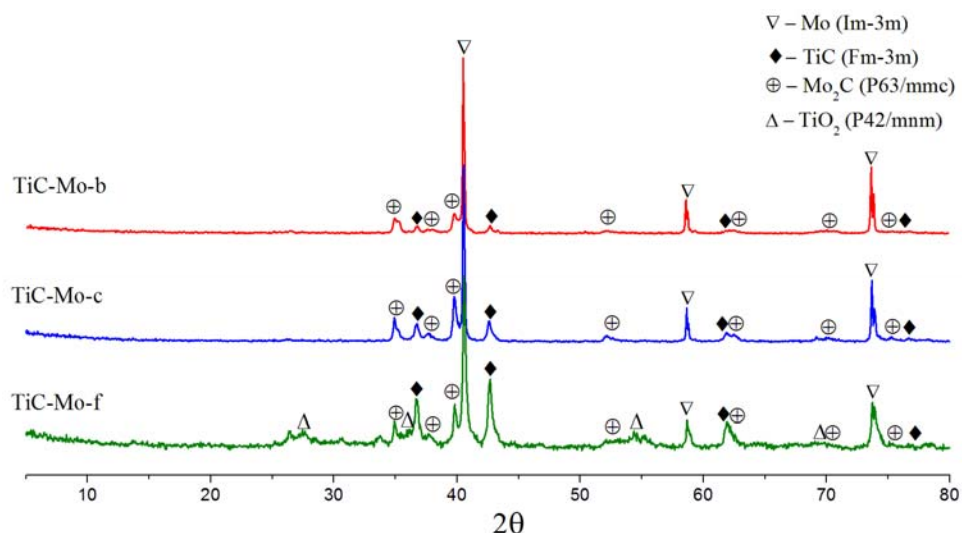


Рис. 1. Рентгенограммы титан-молибденового карбида после переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

Таблица 1  
Результаты рентгенофазового анализа титан-молибденового карбида после переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

Фракция	Состав, пр. гр., параметры
ТiС-Мо_бункер	Mo (Im-3m), 48,45 масс %, $a = 3,1482$ TiC (Fm-3m), 23,43 масс %, $a = 4,2402$ Mo <sub>2</sub> C (P63/mmc), 28,13 масс %, $a = 2,9661$ , $c = 4,7545$
ТiС-Мо_циклон	Mo (Im-3m), 30,30 масс %, $a = 3,1475$ TiC (Fm-3m), 42,03 масс %, $a = 4,2417$ Mo <sub>2</sub> C (P63/mmc), 27,27 масс %, $a = 2,9713$ , $c = 4,7658$
ТiС-Мо_фильтр	Mo (Im-3m), 18,12 масс %, $a = 3,1419$ TiC (Fm-3m), 45,44 масс %, $a = 4,2354$ Mo <sub>2</sub> C (P63/mmc), 6,29 масс %, $a = 2,9685$ , $c = 4,7666$ TiO <sub>2</sub> (P42/mnm), 30,15 масс %, $a = 4,5955$ , $c = 2,9777$

Основываясь на результатах рентгенофазового анализа (рис. 1, табл. 1), можно сказать, что все три фракции содержат в своем составе сложный кубический титан-молибденовый карбид  $Ti_{1-x}Mo_xC$ , параметр элементарной ячейки которого сравнительно меньше чем у стандарта, в качестве которого применялся карбид титана  $TiC_{1,0}$ . Помимо К-фазы зафиксировано присутствие металлического молибдена кубической модификации (пр. гр. Im-3m) и гексагонального карбида молибдена  $Mo_2C$  (пр. гр. P63/mmc). Наличие примесных фаз обусловлено высоким содержанием молибдена в исходной прекурсорной смеси, его соотношение с карбидом титана по массе составляло 1 : 1.

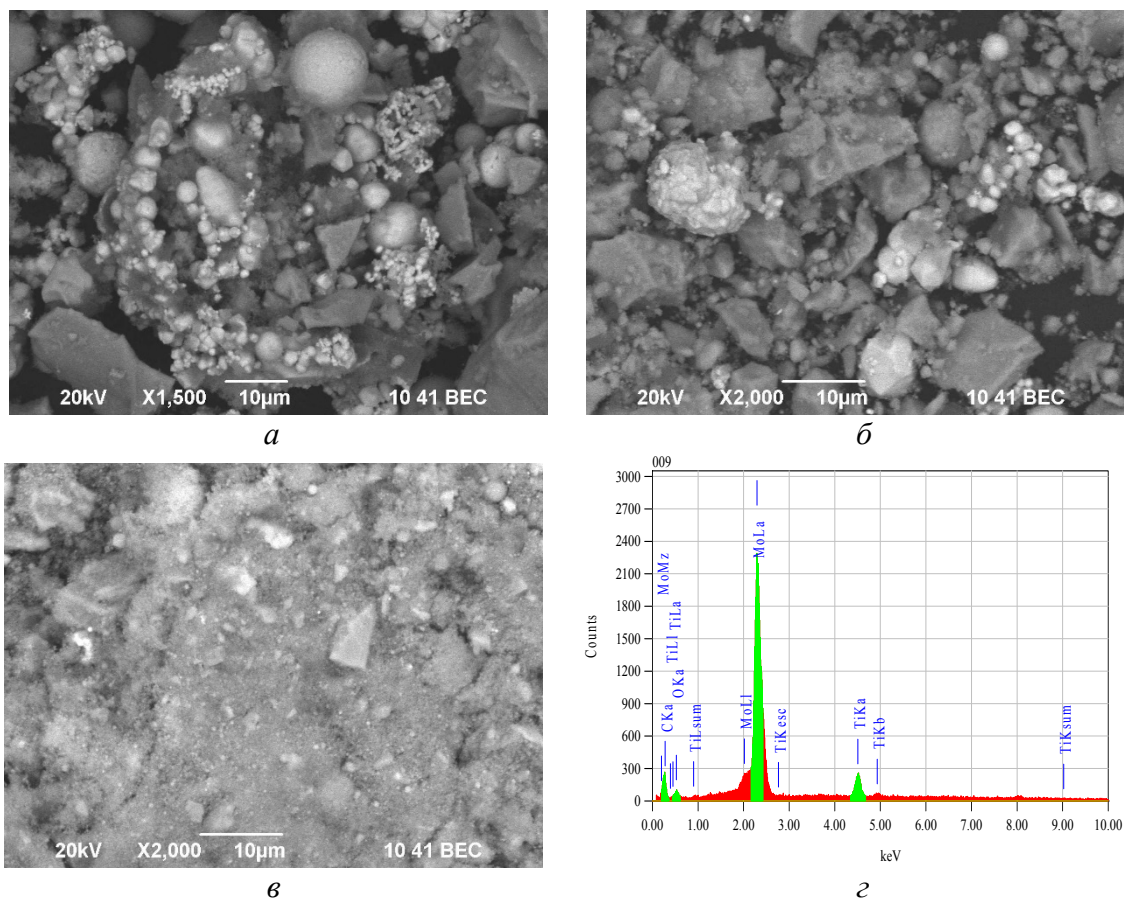


Рис. 2. Результаты EDX-анализа TiC–Mo после плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме: *а, г* – бункер, *б* – циклон, *в* – фильтр

Таблица 2

Результаты энергодисперсионного анализа TiC-Mo фракций бункера, циклона и фильтра, полученных в результате плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

точки	состав, масс%				точки	состав, масс%				точки	состав, масс%			
	O	Ti	Mo	C		O	Ti	Mo	N		O	Ti	Mo	N
TiC-Mo_b					449c(TiC-Mo)					449f(TiC-Mo)				
1	-	10,09	89,91	-	1	6,28	5,70	88,01	-	1	-	89,17	10,83	-
2	0,19	4,43	95,38	-	2	-	95,19	-	4,81	2	8,74	11,74	79,51	-
3	-	1,96	98,04	-	3	-	97,12	-	2,88	3	1,32	96,95	1,17	0,56
4	-	96,81	3,19	-	4	6,29	8,20	85,51	-	4	3,90	10,26	85,84	-
5	0,20	4,81	94,51	0,48	5	2,08	4,14	93,78	-	5	7,07	16,56	76,37	-
6	-	2,10	97,90	-	6	5,76	4,74	89,49	-	6	-	97,04	2,96	-
7	0,55	60,84	38,62	-	7	-	100,00	-	-	7	6,50	91,68	1,82	-
8	-	2,40	97,60	-	8	-	95,38	-	4,62	8	14,66	75,62	9,72	-
9	0,36	5,01	91,47	3,17	9	-	41,72	58,28	-	9	3,11	94,46	2,42	-
10	0,63	60,75	38,62	-	10	6,45	17,22	76,33	-	10	8,67	35,62	55,71	-
11	0,50	8,32	90,98	0,20	11	3,58	23,23	73,19	-	11	11,97	60,86	27,17	-
12	0,06	1,62	98,04	0,28										
13	0,52	8,08	91,26	0,13										
14	0,18	17,00	82,82	-										
15	0,21	16,95	81,73	1,11										

По данным растровой электронной микроскопии следует отметить, что в зависимости от стадии выгрузки изменяется форма частиц (рис. 2).

Так, например, во фракциях из циклона и бункера могут присутствовать сферические частицы микронного диапазона, а во фракции из фильтра межфазные границы практически неразличимы. В этом случае, базируясь на данных различных публикаций, описывающих процессы кристаллизации тугоплавких соединений [5], можно сказать, что в бункере и циклоне собираются, в том числе и шарообразные частицы, скорость кристаллизации которых несколько ниже ввиду их затвердевания по схеме «пар–жидкое–твердое», что предполагает и увеличение их массы. На фильтре, как правило, собираются нанокристаллические частицы неправильной формы с наименьшей массой по причине кристаллизации по схеме «газ–твердое».

Результаты энергодисперсионного анализа, представленные на рис. 2 и табл. 2, указывают на то, что металлическая оболочка молибдена настолько велика, что в нано- и ультрадисперсных композициях практически не фиксируются углерод и другие легкие элементы, входящие в состав порошковых фракций.

*Авторы выражают благодарность к.т.н. Добринскому Э.К. (ФГУП ГНИИХТЭОС) за помощь в проведении экспериментов по плазменной переконденсации нанокристаллических порошков тугоплавких соединений титана и молибдена, покрытых различными металлическими оболочками.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жилиев В. А. Химические основы жидкофазного спекания TiC- и Ti(C,N)-керметов. Ч. 1. Закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в системах TiC–Ni и TiC–Ni/Mo / В. А. Жилиев, Е. И. Патраков, В. В. Федоренко // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2012. С. 32–40.
2. Бородин В. И. Низкотемпературная плазма в процессах получения металлов / В. И. Бородин. Петрозаводский государственный университет, 1993. 10 с.
3. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition / I. Barin. In collab. with Gregor Platzki. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo : VCH, 1995. 2003 p.
4. Стороженко П. А. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического получения / П. А. Стороженко, Ш. Л. Гусейнов, С. И. Малашин // Российские нанотехнологии. 2009. № 1–2. С. 27–39.
5. Морохов И. Д. Ультрадисперсные металлические среды / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик. Москва : Атомиздат, 1977. 261 с.